

⑫ 特許公報 (B 2)

平4-56445

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 G 9/05

識別記号

庁内整理番号

7924-5E

⑭公告 平成4年(1992)9月8日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 固体電解コンデンサ

審判 平2-5801

⑯特願 昭58-144374

⑰公開 昭60-37114

⑱出願 昭58(1983)8月9日

⑲昭60(1985)2月26日

⑳発明者 小林 征男 東京都世田谷区玉川4-19-14

㉑発明者 内藤 一美 神奈川県横浜市戸塚区原宿町1151-2

㉒発明者 川上 総一郎 神奈川県川崎市中原区北谷町95-1

㉓出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉔代理人 弁理士 菊地 精一

審判の合議体 審判長 川崎 勝弘 審判官 柿沢 紀世雄 審判官 渡部 忠幸

㉕参考文献 特開 昭52-79255 (J P, A) 特開 昭57-133127 (J P, A)

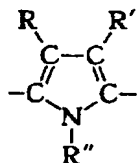
「Physica Scripta」Vol.25 1982米 P.863~867

1

2

㉖特許請求の範囲

1 一般式



(I)

〔R、R'はアルキル基又は水素原子、R''はアルキル基又は水素原子を示す。〕

で表わされるくり返し単位を有するポリピロールにドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を固体電解質とすることを特徴とする固体電解コンデンサ。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、一般式 (I) で表わされるくり返し単位を有するポリピロールにドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を固体電解質とする固体電解コンデンサに関する。

〔従来の技術〕

固体電解コンデンサは、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム、タンタル等の皮膜形成金属に固体電解質を付着した構造を有している。

従来のこの種の固体電解コンデンサの固体電解質には主に硝酸マンガン熱分解により形成される二酸化マンガンをういられている。しかし、この熱分解の際に要する高熱と発生するNO<sub>x</sub>ガスの酸化作用等によつて、誘電体であるアルミニウム、タンタル等の金属酸化皮膜は損傷を受け、そのため固体電解コンデンサとして耐電圧は低下し、もれ電流が大きくなり、誘電特性を劣化させる等極めて大きな欠点がある。

これらの欠点を補うため、高熱を付加せずに固体電解質層を形成する方法、つまり高電導性の有機半導体材料を固体電解質とする方法が試みられている。

その例としては、特開昭52-79255号公報に記載されている7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 錯塩を含む電導性高重合体組成物を固体電解質とする固体電解コンデンサ、特開昭58-17609号公報に記載されているN-n-プロピルイソキノリンと7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンからなる錯塩を固体電解質とする固体電解コンデンサが知られている。

これらTCNQ錯塩化合物は陽極酸化皮膜との付着性に劣り、電導度も10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup>S・cm<sup>-1</sup>と不十分であるため、コンデンサの容量値は小さく誘

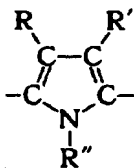
電損失も大きい。また、熱的経時的な安定性も劣り信頼性が悪かった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、上述した従来の欠点を解決するため、電導度が高く、誘電体皮膜との付着性の良いポリピロールを固体電解質に用いた固体電解コンデンサを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、一般式



(I)

〔R、R'はアルキル基又は水素原子、R''はアルキル基又は水素原子を示す。〕

で表わされるくり返し単位を有するポリピロールにドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物を、固体電解質とすることを特徴とする固体電解コンデンサに関する。

ポリピロールについてはJ. C. S. chem. Commun.、854(1979)及びJ. polym. Sci. polym. Lett. Ed.、20、187(1982)等の開示されている方法によつて製造することができる。

本発明でいうポリピロールとしては、ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロール等の重合体、又はそれらの共重合体、混合物等が挙げられる。

また、ポリピロールにドーパントとしてI<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、AsF<sub>5</sub>、SbF<sub>5</sub>等の電子受容体を化学的方法を用いてドーピングすることによつて、あるいはドーパントとしてBF<sub>4</sub><sup>-</sup>、Cl<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、ASF<sub>6</sub><sup>-</sup>等のアニオンを電気化学的方法を用いてドーピングすることによつて電気伝導度を10<sup>-1</sup>~10<sup>2</sup>S・cm<sup>-1</sup>まで高めることが出来る。

ドーパントとはポリピロールに導電性を付与するために添加する電子受容体及びアニオン等の電子供与体の添加物をいう。そして本願出願人の出願による特開昭58-54553号公報及び特開昭58-54554号公報に記載されているドーパントも適宜、使用することができる。

また、ドーピングとは前述の一般式で示してあるくり返し単位を有する高分子化合物に前述のドーパ

ントを添加することであつて、この結果共役系高分子化合物の電気伝導度を高めるものである。

ドーパントの添加は、一旦重合体を作製した後化学的方法によつて行なつてもよいが、電解重合の際にドーパントを補助電解質として用い、重合と同時にドーピングすることであつても良い。

本発明が適用される固体電解コンデンサの概略を第1図に示す。

タンタル、アルミニウム等の弁作用を有する金属焼結体1はその表面を酸化皮膜(誘電体層)2で覆われており、その誘電体層はドーピングされたポリピロールによつて被膜されている(図面的には焼結体の弁金属粒子により形成される空隙を示していないが、焼結体表面のほとんどは粒子間空隙によつて形成されており、酸化皮膜、ポリピロールも同じく粒子間空隙に存在することはもちろんである。)。その周囲を導電性ペースト4で囲んで陰極を取り出し、ケースに入れ金属焼結体1から取り出した陽極7と共に封口樹脂8にて封じ、固体電解コンデンサとする。

陽極に使用する弁作用を有する金属としては、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタンあるいはこれら金属を基質とする合金等、弁作用を有する金属が使用できる。

陽極はこれら金属の多孔質焼結体、エッチング等で表面処理された板(リボン、箔等を含む)、線等、特に形状は限定されない。

陽極基体表面の酸化皮膜誘電体層は、陽極基体自体の酸化物であつて、見かけ上陽極基体表面(焼結体内部も含め)を被覆している。

これら酸化皮膜誘電体層を設ける方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

例えばアルミニウム箔を用いる場合であれば、アルミニウム箔の表面を電気化学的にエッチングし、さらにホウ酸およびホウ酸アンモニウムの水溶液中で電気化学的に処理すれば、陽極基体であるアルミニウム箔上にアルミナからなる酸化皮膜誘電体層を形成することができる。

また、タンタル粉末の焼結体を使用する場合には、例えばリン酸水溶液中で陽極酸化して焼結体に酸化皮膜を形成することができる。

なお、陽極弁金属基体表面に、酸化皮膜誘電体層を形成させる前後に陽極リード線を接続する。

このように基体弁金属表面に酸化皮膜誘電体層を

設けた後、この酸化物誘電体層上に固体電解質としてドーブしたポリピロールを析出させることにより優れた固体電解コンデンサを製造することができることを見出し、本発明を完成した。

#### 〔作用〕

コンデンサは、極の表面積が大きいほど容量の大きいコンデンサになる。また、極間は必ず絶縁されていなければならないこともまた当然である。したがって、焼結型電解コンデンサにおいては、微粉末を焼結することにより表面積を確保すると共に、弁金属を用い、その表面を酸化して絶縁体（誘電体層）を設けていることもまた周知である。この酸化物誘電体層上に固体電解質を他方の極として設け、電解コンデンサとするものである。

一方ポリピロールは、補助電解質（ドーパントとしても使用できる。）を含むピロール溶液を酸化電解することにより、正極にドーブしたポリピロールが析出することは知られている。

しかし、それは白金等の金属板からなる正極上に析出することが知られているのみであつて、固体電解コンデンサ製造のための表面に酸化物誘電体層（電気絶縁体）上に析出することは全く知られていなかった。

本発明においては、理由を明らかにすることはできなかつたが、酸化物誘電体層上に析出したポリピロールは驚くべきことに弁金属酸化物皮膜に対する密着性、被覆率が優れていることは得られた固体電解コンデンサの性能からも明らかであり、固体電解質として酸化物誘電体層をよく被覆していることがわかる。

このため本発明により得られる固体電解コンデンサは従来の無機酸化半導体や有機半導体を用いた固体電解コンデンサに比して容量、誘電損失、経時安定性において著しく優れた性能を有している。

#### 〔実施例〕

以下、実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

##### 実施例 1

Ta粉末の焼結体をリン酸水溶液中で陽極酸化

して、誘電体皮膜を形成させた後、該Ta素子を正極、白金を負極として、電解液にピロールモノマーを0.01M溶解させた0.1M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  -  $\text{CH}_3\text{CN}$ を使用して電解重合を行ない、誘電体で被覆されたTa素子上に $\text{BF}_4^-$ をドーブしたポリピロールの電解質層を形成し、更に銀ペーストで陰極を取り出した後、ケースに入れ樹脂封口し、固体電解コンデンサを作製した。

同一の条件で、表面を化成したTa板上に $\text{BF}_4^-$ をドーブしたポリピロールを作成し、該ポリピロールの電導度は $10^2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。

##### 実施例 2

実施例1において、ピロールモノマーの代わりにN-メチルピロールを使用して電解質層を形成し、同様に固体電解コンデンサを作製した。

別に作成した $\text{BF}_4^-$ をドーブしたポリN-メチルピロールの電導度は $2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。

##### 比較例 1

実施例1と同様な陽極酸化したTa素子を用いた従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサを作製した。

##### 実施例 3

実施例1と同様に陽極酸化したTa素子を、ポリピロール-アセトン溶液に浸漬、乾燥をくり返し、Ta素子上にポリピロール層を形成し、 $\text{AsF}_5$ ガスを接触させ、 $\text{AsF}_5$ をドーブして電解質層を形成させ、固体電解コンデンサを作製した。

$\text{AsF}_5$ をドーブしたポリピロールは $10^{-1} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であつた。

##### 比較例 2

N-メチルアクリジニウム-TCNQ錯塩とポリ-2-ビニルピリジン重量比で85:15の割合で含有するNN-ジメチルホルムアミド溶液に陽極酸化したTa素子を浸漬、乾燥を繰返し、電解質層を形成した。このものにグラフアイトを付けずに直ちに銀ペーストを付着、乾燥させ、ケースに入れ、樹脂封口し、固体電解コンデンサを作成した。

実施例1～3及び比較例1～2で作製した固体電解コンデンサの特性を第1表に示す。

第 1 表

	容量 ( $\mu\text{F}$ )	$\tan \delta$ (%)	ESR(100KHz) ( $\Omega$ )	定格電 圧(V)	もれ電流
実施例 1	0.99	0.95	0.12	50	10nA以下50V時
実施例 2	0.98	1.20	0.15	50	0.1 $\mu\text{A}$ 以下50V時
比較例 1	1.00	1.02	2.24	25	10nA以下25V時
実施例 3	0.98	0.98	0.26	50	10nA以下50V時
比較例 2	1.10	1.10	1.32	50	10nA以下50V時

第1表から明らかなように、本発明によるドーパントをドーブした電導性高分子化合物を電解質とする固体電解コンデンサは、従来の二酸化マンガンを電解質とする固体電解コンデンサに比して誘電損失 ( $\tan \delta$ ) やもれ電流が小さく、更に定格電圧が高く、高耐電圧の固体電解コンデンサを作製することができる。

また、本発明による固体電解コンデンサの容量×定格電圧の値は、二酸化マンガを用いた固体電解コンデンサに比して大きく、同じ形状ならば大容量を得ることができる。

上記実施例では、素子の金属はタンタル焼結体であつたが、他のアルミニウム、ニオブでもよく、形状も粉末焼結体に限らない。

#### 〔発明の効果〕

固体電解コンデンサにおいて、ポリピロールにドーパントをドーブして得られる電導性高分子化合物を電解質に用いれば下記のごとき効果が得ら

れる。

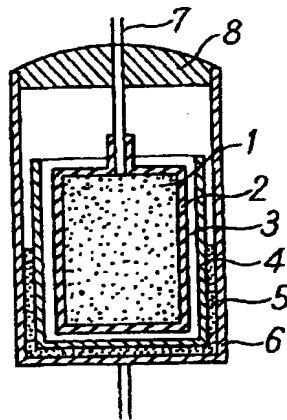
- ① 高温加熱をすることなしに電解質層を形成できるので陽極の酸化皮膜の損傷が少ない。そのため定格電圧を従来の数倍にでき、同容量、同定格電圧のコンデンサを得るのに形状を小型化できる。
- ② もれ電流が小さい。
- ③ 高耐電圧のコンデンサを作製できる。
- ④ 電解質の電導度が $10^{-1} \sim 10^2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と充分に高いため、グラファイト等の導電層を設ける必要がなく工程が簡略化される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明による固体電解コンデンサの一例を示す断面図である。

- 1……Ta、Al等の金属焼結体、2……酸化皮膜、3……高導性高分子化合物、4……導電ペースト、5……半田、6……ケースおよび陰極、7……陽極、8……封口樹脂。

第1図



【公報種別】特許法第64条の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成8年(1996)1月29日

【公告番号】特公平4-56445

【公告日】平成4年(1992)9月8日

【年通号数】特許公報4-1412

【出願番号】特願昭58-144374

【特許番号】1868722

【国際特許分類第6版】

H01G 9/004

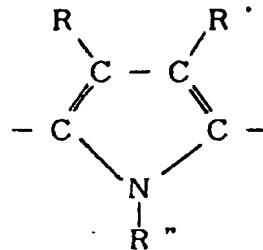
【F I】

H01G 9/05

9174-5E

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 弁作用を有する金 \*  
属の酸化物誘電体層上に、一般式 (I) \*



... ( I )

(R、R' 及びR'' は水素原子またはアルキル基を示す。)

で表される繰り返し単位を有するポリピロールにドーパントをドーピングして得られる電導性高分子化合物の固体電解質層を形成させたことを特徴とする固体電解コンデン

サ。」と補正する。

2 第3欄9行「本発明は、一般式」を「本発明は、弁作用を有する金属の酸化物誘電体層上に、一般式 (I)」と補正する。